

Process for the preparation of 1,1,1,2-tetrafluoro-2-chloroethane and pentafluoroethane.

Patent Number: EP0609124

Publication
date: 1994-08-03

Inventor(s): CHEMINAL BERNARD (FR); LACROIX ERIC (FR); LANTZ ANDRE (FR)

Applicant(s): ATOCHEM ELF SA (FR)

Requested
Patent: ☐ EP0609124, B1Application
Number: EP19940400140 19940124Priority Number
(s): FR19930000780 19930127IPC
Classification: C07C17/20; C07C19/08EC
Classification: B01J27/128, B01J23/86D, B01J27/125, B01J27/132, C07C17/20D4, C07C19/08,
C07C19/12Equivalents: AU5395194, AU663816, ☐ BR9400338, CA2113511, CN1035323B, CN1101337,
DE69400342D, DE69400342T, ES2091097T, ☐ FR2700770, GR3021203T,
JP2510126B2, ☐ JP6247883, KR9700398**Abstract**

The invention relates to a process for the manufacture of 1,1,1,2-tetrafluoro-2-chloroethane and of pentafluoroethane. The process, which consists of the catalytic fluorination in the gas phase of at least one pentahaloethane of formula $C_2HX_2-nF_3+n$, in which X denotes a chlorine or bromine atom and n the number 0 or 1, by means of hydrofluoric acid, is characterised in that a mixed catalyst is used composed of oxides, halides and/or oxyhalides of nickel and of chromium deposited on a support consisting of aluminium fluoride or of a mixture of aluminium fluoride and of alumina.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **94400140.3**

⑤① Int. Cl.⁵ : **C07C 17/20, C07C 19/08**

㉔ Date de dépôt : **24.01.94**

③① Priorité : **27.01.93 FR 9300780**

④③ Date de publication de la demande :
03.08.94 Bulletin 94/31

⑧④ Etats contractants désignés :
BE DE ES FR GB GR IT NL

⑦① Demandeur : **ELF ATOCHEM S.A.**
4 & 8, Cours Michelet
La Défense 10
F-92800 Puteaux (FR)

⑦② Inventeur : **Cheminal, Bernard**
Les Iris
11 Chemin de Chauchère
F-69510 Soucieu-en-Jarrest (FR)
Inventeur : **Lacroix, Eric**
Le Bourg
F-69480 Amberieux D'Azergues (FR)
Inventeur : **Lantz, André**
Domaine de la Hêtraie
F-69390 Vernaison (FR)

⑦④ Mandataire : **Leboulenger, Jean et al**
Elf Atochem S.A.
Département Propriété Industrielle, Cedex 42 -
La Défense 10
F-92091 Paris la Défense (FR)

⑤④ **Procédé de fabrication du 1,1,1,2-tetrafluoro-2-chloroethane et du pentafluoroethane.**

⑤⑦ L'invention concerne un procédé de fabrication du 1,1,1,2-tétrafluoro-2- chloroéthane et du pentafluoroéthane.

Le procédé qui consiste en la fluoration catalytique en phase gazeuse d'au moins un pentahalogénoéthane de formule $C_2HX_{2-n}F_{3+n}$ dans laquelle X désigne un atome de chlore ou de brome et n le nombre 0 ou 1, au moyen d'acide fluorhydrique, est caractérisé en ce que l'on utilise un catalyseur mixte composé d'oxydes, halogénures et/ou oxyhalogénures de nickel et de chrome déposés sur un support constitué de fluorure d'aluminium ou d'un mélange de fluorure d'aluminium et d'alumine.

La présente invention concerne un procédé continu de fabrication du 1,1,1,2-tétrafluoro-2-chloroéthane (F124) et du pentafluoroéthane (F125) et a plus particulièrement pour objet la fabrication de ces deux composés par fluoration en phase gazeuse du 1,1,1-trifluoro-2,2-dichloroéthane (F123) au moyen d'acide fluorhydrique en présence d'un catalyseur.

5 Les composés F124 et F125 pouvant être utilisés comme substituts des perchlorofluorocarbures (CFC) dans le domaine des aérosols (agents propulseurs) et dans celui de la réfrigération, on recherche actuellement des procédés performants pour leur production industrielle.

Dans le brevet US 4 766 260 est décrit un procédé de synthèse des composés F123 et F124 par hydrofluoration d'oléfines perhalogénées en phase gazeuse, l'objectif étant de minimiser la formation de F125. L'exemple 13 (colonne 6) décrit la fluoration du tétrachloroéthylène avec un catalyseur $\text{CrCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$; malgré 10 une température de 350°C, un long temps de contact (60 secondes) et un rapport molaire $\text{HF}/\text{C}_2\text{Cl}_4$ élevé (6/1), les sélectivités en F124 et F125 sont faibles (33,3 % et 7,2 % respectivement).

L'emploi d'un catalyseur à base de chrome III (CrCl_3) supporté sur charbon pour la fluoration catalytique en phase gazeuse d'oléfines halogénées fait l'objet de la demande de brevet japonaise publiée sous le n° 48- 72105/73 dont l'exemple 4 décrit la fluoration du tétrachloroéthylène. Là encore, malgré une température de 15 réaction de 400°C et un rapport molaire $\text{HF}/\text{C}_2\text{Cl}_4$ élevé (5/1), la composition des produits formés se limite au F121 ($\text{CHCl}_2\text{-CFCl}_2$: 6,8 %), au F122 ($\text{CHCl}_2\text{-CClF}_2$: 10,5%) et au F123 (82,7%).

Le brevet US 3 258 500 décrit l'utilisation de chrome massique ou supporté sur alumine pour des réactions de fluoration catalytique en phase gazeuse. En particulier, l'exemple 17 (colonne 14) décrit la fluoration du 20 tétrachloroéthylène. A 400°C avec un rapport molaire $\text{HF}/\text{C}_2\text{Cl}_4$ de 6,2/1, la sélectivité en F123 + F124 + F125 est faible (47,7 %); une diminution de la température de réaction (300°C) améliore cette sélectivité (79,7 %) mais la distribution est alors déplacée vers les produits moins fluorés (F123 et F124).

La demande de brevet EP 0 349 298 décrit la synthèse des composés F123 et F124 à partir de pentahalogénoéthanés par fluoration catalytique en phase gazeuse sur un catalyseur composé d'un métal choisi parmi 25 le chrome, le cobalt, le nickel et le manganèse, déposé sur alumine. Ce document met l'accent, d'une part, sur l'activation à l'acide fluorhydrique poussée du catalyseur (au moins 90 % du support sous forme de AlF_3 après activation) et, d'autre part, la formation minimisée de F125 durant la réaction. Ainsi, dans l'exemple 6 qui décrit la fluoration du F122 à 350°C et avec un long temps de contact (30 secondes), la sélectivité en F125 n'est que de 1,1 % et la sélectivité cumulée (F123 + F124 + F125) est seulement de 71,5 %. Dans l'exemple 30 5 qui décrit la fluoration du F123 en phase gazeuse sur un catalyseur $\text{NiCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ à 400°C, avec un temps de contact de 30 secondes et un rapport molaire $\text{HF}/\text{F123}$ de 4, la sélectivité en F125 est seulement de 7,5 %.

Un procédé pour produire des hydrocarbures aliphatiques fluorés, basé sur la fluoration par l'acide fluorhydrique en phase gazeuse d'hydrocarbures aliphatiques halogénés contenant au moins un atome d'halogène autre que le fluor, fait l'objet du brevet US 3 755 477 où le catalyseur est un oxyde de chrome massique traité à 35 la vapeur avant calcination et activation à l'acide fluorhydrique. L'exemple 25 utilise un tel catalyseur pour la fluoration du F123 à 390°C avec un rapport molaire $\text{HF}/\text{F123}$ élevé (9,5/1); les sélectivités en F125 et F124 sont respectivement de 67 et 21 %, mais on note aussi une sélectivité de 2,5 % en chloropentafluoroéthane (F115) non recyclable.

De l'examen de l'état de la technique, il apparaît difficile de synthétiser les deux composés désirés (F124 40 et F125) avec une bonne sélectivité et une productivité importante par fluoration directe du tétrachloroéthylène ou du F122. Au départ du tétrachloroéthylène et malgré des temps de contact, des températures et des rapports molaires élevés, il semble difficile d'obtenir le F124 et plus spécialement le F125 avec de bons rendements. La synthèse de ces deux composés est plus facile à partir du F122, mais on est confronté dans ce cas à un problème de sélectivité (formation importante de sous-produits).

45 Quant au brevet US 3 755 477, il montre qu'à partir du F123 la synthèse du F125 requiert un rapport molaire (9,5) et une température (390°C) élevés conduisant concomitamment à la formation non négligeable de F115 indésirable.

La demande de brevet WO 92/16482 concerne la fabrication du F124 et du F125 par fluoration en phase gazeuse de pentahalogénoéthanés, notamment celle du F123, sur un catalyseur à base de zinc et éventuel- 50 lement d'un autre métal déposé(s) sur une alumine fluorée. Malgré un temps de contact élevé (30 secondes), le meilleur taux de transformation du F123 obtenu dans les exemples est d'environ 60 % et la sélectivité maximale en F125 est de 28 %.

La demande de brevet FR 2669022 décrit l'utilisation d'un catalyseur à base de nickel et de chrome sup- portés sur AlF_3 ou alumine fluorée pour la fluoration spécifique du F133a ($\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$) en F134a ($\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{F}$), 55 ce catalyseur permettant d'obtenir de très bonnes sélectivités en F134a.

Vu l'intérêt des composés F124 et F125 comme substituts aux CFC, leur fabrication industrielle nécessite un procédé particulièrement performant, c'est-à-dire permettant d'obtenir :

- une très grande sélectivité en F124 + F125

- une productivité élevée en F124 et/ou F125
- une grande souplesse pour orienter à volonté la fabrication vers la production majoritaire de F124 ou vers celle de F125, tout en minimisant la formation de sous-produits.

Un procédé permettant d'atteindre cet objectif a été décrit dans la demande de brevet FR 2 661 906 qui, pour la fluoration du F123, préconise un catalyseur d'oxyde de chrome supporté sur charbon actif.

Il a maintenant été trouvé que cet objectif peut également être atteint en utilisant le catalyseur mixte Ni-Cr selon la demande de brevet FR 2 669 022 relative à la fluoration du F133a en F134a. Ce type de catalyseur permet d'obtenir une sélectivité totale en F124+F125 d'environ 90 % ou plus.

L'invention a donc pour objet un procédé continu de préparation du F124 et/ou du F125 par fluoration catalytique en phase gazeuse d'au moins un pentahalogénoéthane de formule $C_2HX_{2-n}F_{3+n}$ dans laquelle X désigne un atome de chlore ou de brome et n le nombre 0 ou 1, au moyen d'acide fluorhydrique, caractérisé en ce que l'on utilise un catalyseur mixte composé d'oxydes, halogénures et/ou oxyhalogénures de nickel et de chrome déposés sur un support constitué de fluorure d'aluminium ou d'un mélange de fluorure d'aluminium et d'alumine.

Le pentahalogénoéthane de départ est de préférence le F123, seul ou en mélange avec du F123a (1,2-dichloro-1,1,2-trifluoroéthane). Cependant, pour la fabrication préférentielle du F125, on peut aussi utiliser comme produit de départ le F124 lui-même, son isomère F124a (1-chloro-1,1,2,2-tétrafluoroéthane), le F123b (1,1-dichloro-1,1,2,2-trifluoroéthane) ou un mélange de ces composés.

Bien qu'on préfère partir des pentahalogénoéthanes chlorés $C_2HCl_{2-n}F_{3+n}$, le procédé selon l'invention peut s'appliquer à leurs homologues bromés tels que, par exemple, le 1-bromo-1-chloro-2,2,2-trifluoroéthane ($CF_3CHBrCl$), le 1,1-dibromo-2,2,2-trifluoroéthane (CF_3CHBr_2), le 1-bromo-2-chloro-1,1,2-trifluoroéthane ($CF_2BrCHClF$) ou 1,1-dibromo-1,2,2-trifluoroéthane ($CFBr_2CHF_2$).

Le catalyseur à utiliser conformément à la présente invention peut être préparé de façon connue en soi à partir d'une alumine activée. Celle-ci peut dans une première étape être transformée en fluorure d'aluminium ou en mélange de fluorure d'aluminium et d'alumine, par fluoration à l'aide d'air (ou d'un inerte tel l'azote) et d'acide fluorhydrique, le taux de transformation de l'alumine en fluorure d'aluminium dépendant essentiellement de la température à laquelle est effectuée la fluoration de l'alumine (en général entre 200 et 450°C, de préférence entre 250 et 400°C). Le support est ensuite imprégné à l'aide de solutions aqueuses de sels de chrome et de nickel ou à l'aide de solutions aqueuses d'acide chromique, de sel de nickel et d'un réducteur du chrome comme le méthanol.

Lorsque l'on utilise l'acide chromique (CrO_3) comme précurseur du chrome, on peut réduire ce chrome par tout moyen connu de l'homme de l'art (réducteur chimique, réduction thermique ...), sous réserve que la technique utilisée ne nuise pas aux propriétés du catalyseur et donc à son activité. Le réducteur chimique préféré est le méthanol.

Comme sels de chrome et de nickel, on préfère utiliser les chlorures, mais on peut aussi employer d'autres sels tels que, par exemple, les oxalates, formiates, acétates, nitrates et sulfates ou le bichromate de nickel pourvu que ces sels soient solubles dans la quantité d'eau susceptible d'être absorbée par le support.

Le catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention peut aussi être préparé par imprégnation directe de l'alumine par des solutions des composés de chrome et de nickel ci-dessus mentionnées. Dans ce cas, la transformation d'au moins une partie (70 % ou plus) de l'alumine en fluorure d'aluminium s'effectue lors de l'étape d'activation du catalyseur.

Les aluminés activées à utiliser pour la préparation du catalyseur selon la présente invention sont des produits bien connus, disponibles dans le commerce. Elles sont généralement préparées par calcination d'hydrates d'alumine à une température comprise entre 300 et 800°C. Les aluminés activées, utilisables dans le cadre de la présente invention, peuvent contenir des teneurs importantes (jusqu'à 1000 ppm) de sodium sans que cela nuise à l'activité catalytique.

Le catalyseur selon l'invention peut contenir en masse de 0,5 à 20 % de chrome et de 0,5 à 20 % de nickel et, de préférence, entre 2 et 10 % de chacun des métaux dans un rapport atomique nickel/chrome compris entre 0,5 et 5, de préférence voisin de 1.

Avant de pouvoir catalyser la réaction de fluoration du pentahalogénoéthane $C_2HX_{2-n}F_{3+n}$, le catalyseur selon l'invention doit être conditionné, c'est-à-dire transformé en constituants actifs et stables (aux conditions réactionnelles) par une opération préalable dite d'activation.

Ce traitement peut être réalisé soit "in situ" (dans le réacteur de fluoration) ou bien dans un appareillage adéquat conçu pour résister aux conditions d'activation. Celle-ci comprend généralement les étapes suivantes :

- séchage à basse température (100 à 150°C, de préférence 110 à 130°C) en présence d'air ou d'azote,
- séchage à haute température (250 à 450°C, de préférence 300 à 350°C) sous azote ou sous air,
- fluoration à basse température (180 à 300°C, de préférence à 200°C environ) au moyen d'un mélange

d'acide fluorhydrique et d'azote, en contrôlant la teneur en HF de façon que la température ne dépasse pas 300°C, et

- finition sous courant d'acide fluorhydrique pur ou dilué par de l'azote à une température pouvant aller jusqu'à 450°C.

5 Pendant cette opération, les précurseurs catalytiques (halogénures de nickel et de chrome, chromate, bichromate de nickel, oxyde de chrome) sont transformés en fluorures et/ou oxyfluorures correspondants, ce qui entraîne un dégagement d'eau et/ou d'acide chlorhydrique.

Cette activation contribue également à accroître la fluoration de l'alumine lorsque l'on a réalisé l'imprégnation sur un support déjà partiellement fluoré, ou lorsque l'on imprègne directement l'alumine, à la fluoration
10 de cette dernière. Dans ce dernier cas, il est nécessaire de contrôler parfaitement la température (la fluoration de l'alumine est très exothermique) si l'on ne veut pas nuire aux caractéristiques physiques du catalyseur; par ailleurs, les quantités d'eau générées sont nettement plus importantes.

L'analyse chimique des éléments (chrome, nickel, fluor, aluminium, oxygène), après activation, permet de vérifier la composition minérale du catalyseur selon l'invention.

15 Conformément au procédé selon l'invention, la réaction de fluoration du pentahalogénoéthane par HF peut être conduite à une température allant de 250 à 470°C et, plus particulièrement, à une température comprise entre 280 et 410°C. Cependant, si l'on désire orienter la réaction vers la synthèse préférentielle du F124, on travaillera plutôt à une température située dans la partie basse (300-330°C) du domaine précité; inversement, une température plus élevée favorise la synthèse du F125.

20 Le temps de contact pour la réaction selon l'invention peut être compris entre 3 et 100 secondes et, plus particulièrement, entre 5 et 30 secondes. Cependant, afin d'obtenir un bon compromis entre le taux de conversion du F123 et des productivités élevées de F124 et/ou F125, la meilleure plage est de 7 à 15 secondes.

Le rapport molaire HF/pentahalogénoéthane peut aller de 1/1 à 20/1 et préférentiellement de 2/1 à 9/1. Là encore, le taux de conversion du F123 et la distribution des produits formés varient avec le rapport molaire
25 choisi, une augmentation du rapport molaire conduisant à une amélioration du taux de conversion du F123 et à un déplacement des produits formés vers des composés plus fluorés (F125). Il faut toutefois noter qu'un rapport molaire faible (inférieur à 2) augmente la formation de produits non recyclables (perhalogénoéthanes et tétrahalogénoéthanes).

La réaction de fluoration selon l'invention peut être conduite dans un réacteur de fluoration en phase gazeuse en lit fixe ou en lit fluide. Les matériaux utilisés pour la construction de l'installation doivent être compatibles avec la présence d'hydracides tels que HCl et HF; ils peuvent être choisis en "Hastelloy" ou en "Inconel" qui sont résistants aux milieux corrosifs contenant ces hydracides.

La réaction de fluoration selon l'invention peut être menée à la pression atmosphérique ou à une pression supérieure à cette dernière. Pour des raisons pratiques, on opérera généralement dans une zone allant de 0
35 à 25 bars relatifs.

Dans des conditions opératoires susceptibles d'encrasser le catalyseur, il peut être judicieux d'introduire avec les réactifs, de l'oxygène à faible teneur. Cette teneur peut varier selon les conditions opératoires entre 0,02 et 5 % par rapport aux réactifs organiques (pourcentage molaire). Cet oxydant a pour but de réagir avec les "lourds" qui sont à l'origine de l'encrassement du catalyseur.

40 La mise en oeuvre du procédé selon l'invention permet d'obtenir les deux pentahalogénoéthanes désirés F124 et F125 avec une excellente sélectivité (égale ou supérieure à environ 90 %), la proportion d'isomères a et de produits non recyclables (perhalogénoéthanes et tétrahalogénoéthanes) étant très faible. Le procédé selon l'invention présente également une grande souplesse; à partir de F123, le rapport molaire F124/F125 dans le produit obtenu peut varier de 10/1 à 1/10 selon les conditions opératoires. D'autre part, la possibilité
45 d'opérer avec des rapports molaires et des temps de contact faibles permet d'obtenir une bonne productivité, tout en ayant un taux satisfaisant de transformation du F123.

Les produits sous-fluorés éventuellement formés (F122: 0-0,2 % et F1111: 0,1-1,2 %) peuvent être recyclés avec les F123 et F123a non transformés. Si on le désire, les composés F124 et F124a peuvent également être recyclés au réacteur pour augmenter la productivité en F125.

50 L'exemple suivant illustre l'invention sans la limiter.

EXEMPLE

A - PREPARATION ET ACTIVATION DU CATALYSEUR

55

Dans un évaporateur rotatif, on place 250 ml d'un support contenant en poids 73 % de fluorure d'aluminium et 27 % d'alumine, obtenu dans une étape précédente par fluoration d'alumine GRACE HSA en lit fluidisé vers 300°C à l'aide d'air et d'acide fluorhydrique (concentration volumique de 5 à 10 % de cet acide dans l'air).

L'alumine GRACE HSA de départ présente les caractéristiques physicochimiques suivantes :

- forme : billes de 1-2 mm de diamètre
- surface BET: 220m²/g
- volume poreux : 1,2 cm³/g (pour les rayons de pores compris entre 4 nm et 63 µm)
- teneur en sodium : 600 ppm

5

On prépare par ailleurs deux solutions aqueuses séparées :

(a) solution chromique additionnée de chlorure de nickel contenant :

- anhydride chromique : 25 g
- chlorure de nickel hexahydraté : 58 g
- eau : 40 g

10

(b) Solution méthanolique contenant :

- méthanol : 35 g
- eau : 309

Le mélange de ces deux solutions est ensuite introduit, à température ambiante sous pression atmosphérique et en 45 minutes environ, sur le support en agitation. Le catalyseur est alors séché sous courant d'azote, en lit fluidisé, vers 110°C pendant 4 heures.

15

On charge 100 ml (77,5 g) de catalyseur sec dans un réacteur tubulaire en INCONEL de diamètre intérieur 27 mm et l'on monte la température à 120°C sous courant d'azote, à pression atmosphérique. On maintient ce traitement pendant une dizaine d'heures puis on remplace progressivement l'azote par de l'acide fluorhydrique en veillant à ce que l'augmentation de température n'excède pas 95°C et, lorsque l'on atteint un ratio molaire HF/N₂ de 50/50, on élève la température à 300°C.

20

Après disparition des pics d'exothermie, on monte la température à 350°C sous courant d'acide fluorhydrique pur (1 mole/heure) pendant 6 heures.

Le catalyseur est finalement balayé sous courant d'azote avant de démarrer le test catalytique. Les caractéristiques du catalyseur ainsi séché et activé sont les suivantes :

25

- composition chimique (pondérale)

- . fluor : 58,5 %
- . aluminium : 25,1 %
- . nickel : 6,8 %
- . chrome : 5,6 %
- . oxygène : 4 %

30

- propriétés physiques :

- . surface BET : 15,1 m²/g
- . volume des pores d'un rayon compris entre 4 nm et 63 µm : 0,382 cm³/g
- . surface des pores de rayon supérieur à 4 nm: 18 m²/g

35

B - FLUORATION DU F123

Les performances du catalyseur dans la fluoration du F123 ont été testées à pression atmosphérique, sans addition d'oxygène, dans les conditions opératoires et avec les résultats rassemblés dans le tableau 1 suivant.

40

Le F123 utilisé est un produit brut constitué essentiellement de F123 (96,1 %), les autres composés étant le F123a (3,6 %), le F123b (moins de 0,1 %) et le F113 (environ 0,1 %).

45

50

55

TABLEAU 1

TEST N°	B1	B2
Conditions opératoires :		
- Température (°C)	350	300
- Rapport molaire HF/F123	5,5	2,9
- Temps de contact (s)	9,8	10,9
- Age du catalyseur (h)	41	81
Résultats :		
- Taux de transformation global du F123 (%)	81,6	44,2
- Sélectivité (% molaire) en :		
F125	56,7	10,7
F124	42,2	87,1
F124a	0,1	0,2
F123a	0,1	0,2
F133a	0,3	traces
F115	0,2	0
F114 + F 114a (C ₂ F ₄ Cl ₂)	0,3	0,1
F1111(CFCl = CCl ₂)	0,1	traces

C - FLUORATION DU F124

Les performances du même catalyseur dans la fluoration du F124 ont été testées à pression atmosphérique, sans addition d'oxygène, dans les conditions opératoires et avec les résultats rassemblés dans le tableau 2 suivant. Le F124 de départ contient 0,9 % d'isomère F124a.

TABLEAU 2

TEST N°	C1	C2
Conditions opératoires :		
- Température (°C)	350	300
- Rapport molaire HF/F124	3	2,9
- Temps de contact (s)	13,1	10,2
- Age du catalyseur (h)	30	75
Résultats :		
- Taux de transformation global du F124 (%)	86,7	89,7
- Sélectivité (% molaire) en :		
F125	91,1	89,3
F124a	0,2	0,3
F123	7,4	5,4
F123a	traces	traces
F133a	0,5	1,3
F115	0,3	1,3
F114 + F114a (C ₂ F ₄ Cl ₂)	0,3	0,6
F1111(CFCl = CCl ₂)	0,1	0,3
F1110 (CCl ₂ = CCl ₂)	0,1	0,3

Revendications

- Procédé de préparation du 1,1,1,2-tétrafluoro-2-chloroéthane et/ou du pentafluoroéthane par fluoration catalytique en phase gazeuse d'au moins un pentahalogénoéthane de formule C₂HX_{2-n}F_{3+n} dans laquelle X désigne un atome de chlore ou de brome et n le nombre 0 ou 1, au moyen d'acide fluorhydrique, caractérisé en ce que l'on utilise un catalyseur mixte composé d'oxydes, halogénures et/ou oxyhalogénures de nickel et de chrome déposés sur un support constitué de fluorure d'aluminium ou d'un mélange de fluorure d'aluminium et d'alumine.
- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la teneur pondérale du catalyseur en nickel et en chrome est comprise entre 0,5 et 20 % pour chaque métal, le rapport atomique nickel/chrome étant compris entre 0,5 et 5, de préférence voisin de 1.
- Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la teneur est comprise entre 2 et 10 % pour chaque métal.
- Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel l'acide fluorhydrique et le(s) pentahalogénoéthane(s) sont mis en contact dans un rapport molaire HF/pentahalogénoéthane(s) compris entre 1/1 et 20/1, pendant un temps compris entre 3 et 100 secondes et à une température comprise entre 250 et 470°C.
- Procédé selon la revendication 4, dans lequel le rapport molaire est compris entre 2/1 et 9/1, le temps de contact est compris entre 5 et 30 secondes, de préférence entre 7 et 15 secondes, et la température est comprise entre 280 et 410°C.

EP 0 609 124 A1

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel le pentahalogénoéthane de départ est le 1,1,1-trifluoro-2,2-dichloroéthane et/ou le 1,1,1,2-tétrafluoro-2-chloroéthane.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel on travaille à une pression allant de 0 à 25 bars relatifs, de préférence à la pression atmosphérique.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel on opère en présence d'oxygène.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 94 40 0140

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CLS)
A	EP-A-0 486 333 (ELF ATOCHEM) * le document en entier *	1-8	C07C17/20 C07C19/08
D,A	EP-A-0 349 298 (E.I. DU PONT DE NEMOURS) * le document en entier *	1-8	
D,A	WO-A-92 16482 (E.I. DU PONT DE NEMOURS) * revendications; exemples *	1-8	
A	EP-A-0 328 127 (E.I. DU PONT DE NEMOURS) * revendications; exemples *	1-8	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CLS)
			C07C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 26 Avr11 1994	Examinateur Zervas, B
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 (03.92) (P04.001)